

To be mailed,

PTO 03-3547

Japanese Kokai Patent Application No.  
Sho 64[1989]-62302

WATER-SOLUBLE CHITOSAN SALT AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

Yoshiyuki Chiba and Takao Fujita

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. MAY 2003  
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 64[1989]-62302

Int. Cl.<sup>4</sup>: C 08 B 37/08  
Sequence No. for Office Use: A-6779-4C  
Filing No.: Sho 62[1987]-218312  
Filing Date: September 1, 1987  
Publication Date: March 8, 1989  
No. of Inventions: 2 (Total of 3 pages)  
Examination Request: Not filed

WATER-SOLUBLE CHITOSAN SALT AND MANUFACTURING METHOD FOR SAME

[Suiyosei kitosan en oyobi sono seizo ho]

Inventors: Yoshiyuki Chiba and Takao Fujita

Applicant: Nippon Suisan Kaisha, Ltd.

[There are no amendments to this patent.]

Claims

1. A type of water-soluble chitosan salt characterized by the fact that it is prepared by neutralizing an acidic aqueous solution of chitosan with a carbonate salt, and it is soluble in water with pH 6-8.
2. A method for manufacturing water-soluble chitosan salt that is soluble in water with pH 6-8 characterized by the fact that an acidic aqueous solution of chitosan is neutralized with a carbonate salt.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

This invention pertains to a type of chitosan salt that is soluble in water in the neutral region, and its manufacturing method.

### Prior art

Chitosan is a basic polysaccharide made of  $\beta$ -1,4 bonded D-glucosamine and prepared by alkaline hydrolysis of chitin which is widely distributed in shells, insects, fungi, etc. in nature. Due to its specific chemical structure and properties, it is widely used as a coagulating agent in dewatering of residual sludge, removal of turbid components in aqueous solutions, etc. It is also expected to find application in the fields of food, cosmetics, paper, etc.

However, because chitosan is insoluble in the neutral region, when an aqueous solution of it is to be prepared, usually, a salt is formed with formic acid, acetic acid, lactic acid, sulfamic acid, or another organic acid or hydrochloric acid, nitric acid, or another inorganic acid before it is dissolved in water, or it is dissolved in a diluted aqueous solution of said acids. Consequently, chitosan is used as an acidic aqueous solution with pH 2-5 in various applications.

### Problems to be solved by the invention

Since the aqueous solution of chitosan is acidic, many problems arise, so that the intrinsic features of the chitosan itself cannot be well displayed, and the application range of the chitosan is thus limited. For example, in the fields of food, cosmetics, paper, etc., due to degradation in quality and problems in the manufacturing technology, its application is limited. Also, when an acidic aqueous solution of chitosan is allowed to sit for a long time, hydrolysis gradually takes place, the molecular weight decreases, and the viscosity falls. This is undesired.

Consequently, there is a high demand for development of a type of chitosan salt that is water-soluble in the neutral region so as to expand the application range of chitosan and to improve its stability.

### Means for solving the problems

In order to realize the aforementioned development, the present inventors have performed extensive research. As a result of this research work, it was found that when sodium hydroxide, ammonium hydroxide, or another alkali is added into an acidic aqueous solution of chitosan, gelling takes place, and neutralization cannot be realized. However, when a carbonate salt is added, neutralization can be realized, and a neutral aqueous solution of chitosan can be obtained. In this way, this invention was reached.

This invention provides a type of water-soluble chitosan salt, which is prepared by neutralizing an acidic aqueous solution of chitosan with a carbonate salt and which is soluble in water with pH 6-8, as well as its manufacturing method.

The water-soluble chitosan salt of this invention can be manufactured by neutralizing an acidic aqueous solution of chitosan with a carbonate salt.

The acidic aqueous solution of chitosan can be prepared by adding formic acid, acetic acid, lactic acid, sulfamic acid, or another organic acid or hydrochloric acid, nitric acid, or another inorganic acid to dissolve said chitosan.

Examples of carbonate salts that may be used in neutralizing include ammonium carbonate, ammonium hydrogen carbonate, sodium carbonate, sodium hydrogen carbonate, potassium carbonate, potassium hydrogen carbonate, and other alkali metal carbonate salts; calcium carbonate, and other alkaline earth metal carbonate salts; etc. These carbonate salts may be used either alone or as a mixture of several types.

In the neutralizing reaction, one may slowly add the aqueous solution of carbonate salt into the acidic aqueous solution of chitosan.

At the end of the addition of the aqueous solution of carbonate salt, the pH of the obtained aqueous solution of chitosan of this invention is in the range of 6-8.

For the water-soluble chitosan salt of this invention prepared above, said neutral solution can be used as is in the fields of food, cosmetics, etc. However, it is preferred that the aqueous solution be freeze dried to form a powder, which is dissolved to form an aqueous solution for use.

#### Effect of the invention

Since the chitosan salt of this invention is water-soluble in the neutral region, when it is used in the fields of food, cosmetics, and paper where limitations on applications have existed, there is no degradation in quality or problems in manufacturing technology. For example, in the field of food, in the prior art, it has been impossible to add the acidic aqueous solution of chitosan in butter used for fries, etc. due to coagulation of protein. Now, there is no such problem for the chitosan salt of this invention. Consequently, it can be used as a thickener or microbe suppressor in butter. Also, in the field of cosmetics, it can be used as a thickener or moisture retainer in pack makeup. In addition, it can be used as paper surface gloss agent or paper strength enhancer.

#### Application examples

In the following, this invention will be explained in more detail with reference to application examples.

#### Application Example 1

6.0 g of Flownack [transliteration] C (chitosan for cosmetics, product of Kyowa Oil & Fats Industry Co., Ltd.) were dispersed in 300 mL of water. 10.8 g of 50% lactic acid were added and dissolved, forming an acidic aqueous solution of chitosan (pH 3.5). 215 mL of a 5% aqueous

solution of sodium hydrogen carbonate were added into the solution to form a white colloidal solution with pH 7.0.

The obtained white colloidal solution was freeze dried to form a white powder. The powder was dissolved in water at a concentration of 0.5-4%, forming a clear aqueous solution.

#### Application Example 2

0.5 g of Flownack N (chitosan for cosmetics, product of Kyowa Oil & Fats Industry Co., Ltd.) was dispersed in 100 mL of water. 0.33 g of 90% acetic acid was added, forming an acidic aqueous solution of chitosan (pH 4.4). 33 g of a 5% aqueous solution of ammonium carbonate were added dropwise in said solution, forming a clear solution with pH 7.0.

5 mL of the solution were added into 500 mL of activated sludge with a concentration of 5,000 ppm, and it was found that the solution acted as an effective coagulating agent, with good floc formation.

#### Application Example 3

6.0 g of Flownack F (chitosan for film, product of Kyowa Oil & Fats Industry Co., Ltd.) were dispersed in 300 mL of water. 4.0 g of concentrated hydrochloric acid were added to obtain an acidic aqueous solution of chitosan (pH 2.0). Then, 3g of calcium carbonate powder and 30 mL of a 2% aqueous solution of ammonium hydroxide were added to obtain an acidic aqueous solution of chitosan (pH 2.0). Then, 3g of calcium carbonate powder, forming a semi-transparent solution with pH 6.5.

The obtained solution was coated on wood, followed by drying, forming a nice coating film.

#### Application Example 4

1.5 g of Flownack N were dispersed in 300 mL of water. 1.3 g of 90% lactic acid were added to form an acidic aqueous solution of chitosan. Then, a 5% NaHCO<sub>3</sub> aqueous solution was added to form a semi-transparent colloidal solution with pH 7.0.

#### Comparative example

6.0 g of Flownack C were dispersed in 200 mL of water. 10.8 g of 50% lactic acid were added to form an acidic aqueous solution of chitosan. After adding 50 mL of a 5% solution of NaHCO<sub>3</sub>, 47 mL of 2% NaOH were added, forming a white insoluble precipitate with pH 7.5. It was impossible to obtain a homogeneous colloidal solution.

To be mailed.

PTO 2003-3547

S.T.I.C. Translations Branch

⑯日本国特許庁 (JP)

⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A) 昭64-62302

⑬Int.Cl.  
C 08 B 37/08

識別記号  
厅内整理番号  
A-6779-4C

⑭公開 昭和64年(1989)3月8日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全3頁)

⑮発明の名称 水溶性キトサン塩およびその製造法

⑯特 願 昭62-218312

⑰出 願 昭62(1987)9月1日

⑱発明者 千葉 義行 東京都八王子市北野町559-6

⑲発明者 藤田 孝夫 東京都八王子市打越町1309

⑳出願人 日本水産株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

㉑代理人 弁理士 有賀 三幸 外2名

### 明細書

#### 1. 発明の名称

水溶性キトサン塩およびその製造法

#### 2. 特許請求の範囲

1. キトサンの酸性水溶液を炭酸塩で中和して得られる、pH 6～8において水に可溶な水溶性キトサン塩。

2. キトサンの酸性水溶液を炭酸塩で中和することを特徴とするpH 6～8において水に可溶な水溶性キトサン塩の製造法。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### (産業上の利用分野)

本発明は中性域において水溶性であるキトサン塩およびその製造法に関する。

##### (従来の技術)

キトサンは、甲殻類、昆虫、菌類等自然界に広く分布するキチンをアルカリ加水分解して得られる。D-グルコサミンがβ-1,4結合してなる塩基性多糖類である。そしてその特有の化学構造および性質から、凝集剤として余剰汚泥の脱水や水溶液の除濁などに広く使用され、さらに食品、化粧料、紙等の分野においても利用が期待されている。

ところで、キトサンは中性域では水不溶性であることから、これを水溶液とするには通常、酢酸、酢酸、乳酸、スルファミン酸等の有機酸もしくは塩酸、硝酸等の無機酸の塩としたのち水に溶解させるか、またはこれらの酸の希薄水溶液に溶解させる方法がとられている。従つて、キトサンはpH 2～5の酸性水

溶液として種々の用途に用いられている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、キトサンの水溶液が酸性であることは、多くの問題を生じ、キトサン自身の有用性が充分に発揮されず、自ずとその応用範囲は限定されていた。例えば食品、化粧料、紙等の分野においては、キトサンの水溶液が酸性であることから品質低下、製造技術上の問題が生じ使用が制限されていた。またキトサンの酸性水溶液は、長時間放置すると、徐々に加水分解をうけ、分子量の低下、粘度の低下が生じるという問題があつた。

従つて、キトサンの応用範囲を拡大し、安定性増大のために中性域において水溶性であるキトサン塩の開発が熱望されていた。

造される。

キトサンの酸性水溶液としては、例えばキトサンに酢酸、酢酸、乳酸、スルファミン酸等の有機酸もしくは塩酸、硝酸等の無機酸を添加して溶解せしめた水溶液が使用される。

中和に用いる炭酸塩としては、例えば炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム；炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等のアルカリ金属炭酸塩；炭酸カルシウム等のアルカリ土類金属炭酸塩等があげられる。これらの炭酸塩は単独で、もしくは二種以上を組み合せて用いることができる。

中和反応は、キトサンの酸性水溶液に炭酸塩の水溶液を徐々に添加すればよい。

(問題点を解決するための手段)

斯かる実状に鑑み、本発明者は上記問題点を解決すべく種々検討したところ、キトサンの酸性水溶液に水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等のアルカリを添加しても白濁もしくはゲル化を起こし中和することはできないが、炭酸塩を用いれば中和することが可能であり、キトサンの中性水溶液が得られることを見い出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明はキトサンの酸性水溶液を炭酸塩で中和して得られる、pH 6～8において水に可溶な水溶性キトサン塩およびその製造法を提供するものである。

本発明の水溶性キトサン塩は、キトサンの酸性水溶液を炭酸塩で中和することにより製

造される。

炭酸塩水溶液添加終了時において、得られた本発明のキトサン塩の水溶液のpHは6～8である。

斯くして得られる本発明の水溶性キトサン塩は、上記の中性水溶液をそのまま食品、化粧料等の分野において利用してもよいが、水溶液を凍結乾燥して粉末とし、用時水溶液として使用するのが好ましい。

(発明の効果)

本発明のキトサン塩は、中性域において水溶性であるため、従来使用が制限されていた食品、化粧料、紙の分野においても何ら品質低下、製造技術上の問題点を生ずることなく利用できるものである。例えば食品の分野では、従来キトサンの酸性水溶液をフライ類の

パッターに添加することは、蛋白の凝固が起ることから不可能であつたが、本発明のキトサン塩はかかる問題がなく、増粘剤、静菌剤としてパッターに使用できる。また、化粧料の分野ではパック剤に増粘剤、保湿剤として使用できる。さらに紙の表面の光沢剤、紙力増強剤としても使用できる。

## 〔実施例〕

次に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。

## 実施例1

フローナックC(化粧品用キトサン、共和油脂工業製)60%を水300mlに分散させ、50%乳酸10.8gを添加して溶解させ、キトサン酸性水溶液(pH3.5)を得た。これに

を生じ凝集剤として有効であつた。

## 実施例3

フローナックD(フィルム用キトサン、共和油脂工業製)60%を水300mlに分散させ、これに濃塩酸40%を添加してキトサンの酸性水溶液(pH2.0)を得た。これに炭酸カルシウム粉末3gを加え、更に2%水酸化アンモニウム水溶液30mlを加えてpH6.5の半透明溶液を得た。

得られた溶液を木材に塗布し、乾燥したところ、美麗な塗膜を形成した。

## 実施例4

フローナックN15%を水300mlに分散させ、これに50%乳酸1.3gを加えてキトサンの酸性水溶液を得た。これに5%NaHCO<sub>3</sub>

5%炭酸水素ナトリウム水溶液215mlを加え、pH7.0の白色コロイド状溶液を得た。

得られた白色コロイド状溶液を、凍結乾燥して白色粉末を得た。この粉末は0.5~4%濃度となるように水に溶かしたところ、透明な水溶液となつた。

## 実施例2

フローナックN(凝集剤用キトサン、共和油脂工業製)0.5%を水100mlに分散させ、これに50%乳酸0.33gを添加してキトサンの酸性水溶液(pH4.4)を得た。これに5%炭酸アンモニウム水溶液33mlを滴下し、pH7.0の透明な溶液を得た。

濃度5000ppmの活性汚泥500mlに、この溶液5mlを添加した所、良好なフロツク

水溶液を加えてpH7.0の半透明のコロイド状溶液を得た。

## 比較例

フローナックC60%を水200mlに分散させ、50%乳酸10.8gを加えてキトサンの酸性水溶液を得た。これに5%NaHCO<sub>3</sub>5mlを加えた後、更に2%NaOH4.7mlを加えてpH7.5にしたが白色の不溶沈殿が生じ、均一なコロイド溶液は得られなかつた。

以上

出願人 日本水産株式会社

代理人 弁理士 有賀三幸

弁理士 高野登志雄

弁理士 小野信夫